



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06234875 A**(43) Date of publication of application: **23.08.94**

(51) Int. Cl.

**C08J 9/00  
// C08L 23:02**(21) Application number: **03047277**(22) Date of filing: **30.01.91**(71) Applicant: **TONEN CORP**(72) Inventor: **TAKITA KOTARO  
KONO KOICHI  
TAKASHIMA TATSUYA****(54) FINELY POROUS POLYOLEFIN FILM AND ITS  
PRODUCTION****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a finely porous polyolefin film excellent in drawability, pore size distribution sharpness, etc., useful for battery separators, electrolytic capacitors, etc., consisting of a polyolefin having each specific pore characteristics, breaking strength and molecular weight characteristics.

**CONSTITUTION:** The porous film consisting of a polyolefin having the following characteristics: (1) porosity: 35-95%; (2) mean penetrated pore diameter: 0.001-0.02 $\mu$ m; (3) breaking strength (15mm width):  $\geq$ 0.2kg; (4) pore size distribution (max. pore diameter/means penetrated pore diameter): 21.5; (5) content of the components  $\geq 7 \times 10^5$  in molecular weight:  $\geq 1$ wt.%; and (6) weight-average molecular-weight/number-average molecular weight: 10-300. This porous film can preferably be obtained by the following process: a solution composed of 10-50wt.% of a polyolefin having the above-mentioned molecular

weight characteristics and 50-90wt.% of a solvent is first prepared and then extruded through a die and cooled into a gel-like composition, which is then heat set at a temperature between the crystal dispersion temperature and the melting point of the polyolefin followed by drawing at a temperature not higher than the melting point plus 10°C and then desolvation.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234875

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S A	9268-4F		
// C 0 8 L 23:02				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-47277

(22)出願日 平成 3 年(1991) 1 月30日

(71)出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋 1 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 滝田 耕太郎

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1-3-1

東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 河野 公一

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1-3-1

東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 高嶋 達也

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1-3-1

東燃株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 久保田 耕平 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】超高分子量成分を含有するポリオレフィンからなり、微細な貫通孔径とシャープな孔径分布を有するポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提供する。

【構成】超高分子量成分を含有し、分子量分布が広いポリオレフィンの溶液をシート状に急冷して得られるゲル状成形物を、ポリオレフィンの結晶分散温度～融点の温度で熱セットし、次いで延伸し残存溶媒を除去する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィンからなり、空孔率が35~95%で、平均貫通孔径が $0.001 \sim 0.02 \mu\text{m}$ で、15mm幅の破断強度が0.2 kg以上であり、かつ孔径分布(最大孔径/平均貫通孔径)の値が1.5以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】 分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度~融点の温度で熱セットし、その後融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超高分子量成分を含有するポリオレフィンからなる微多孔膜及びその製造方法に関し、特に微細な孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。

【0003】従来、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば異種ポリマー等の微粉体からなる孔形成剤をポリオレフィンに混合してマイクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でマイクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がマイクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化する延伸法などが用いられている。しかし、これらの方法では通常分子量が50万未満程度のポリオレフィンが用いられるため、延伸による薄膜化及び高強度化には限界があった。

【0004】最近、高強度及び高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これによる高強度の微多孔膜の製造が種々提案された。例えば特開昭58-5228号は、超高分子量ポリオレフィンを不揮発性溶媒に溶解し、この溶液から繊維またはフィルムなどのゲルを成形し、この溶媒を含むゲルを揮発性溶剤で抽出処理した後、加熱延伸する方法を開示している。しかしながら、不揮発性溶媒で高度に膨潤した多孔性組織を有するゲルは、2方向に延伸しようとしても、高配向の延伸ができず、網状組織の拡大により破断し易く、得られるフィルムは強度が小さく、また形成される孔径分布

が大きくなるという欠点があった。一方不揮発性溶媒を揮発性溶剤で抽出した後乾燥したゲルは、網状組織が収縮緻密化するが、揮発性溶剤の不均一な蒸発によりフィルム原反にそりが発生し易く、また収縮緻密化により、高倍率の延伸ができないという欠点があった。

【0005】これに対し、重量平均分子量が、 $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調製し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)の微多孔膜を製造する方法が種々提案されている(特開昭60-242035号、特開昭61-495132号、特開昭61-195133号、特開昭63-39602号、特開昭63-273651号)。しかしながら、上記超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)微多孔膜の製造方法は、いずれも超高分子量ポリオレフィンを2軸延伸するために、ポリオレフィンの希薄溶液を調製する必要があるが、このため得られた溶液は、シート成形するダイス出口でスウェルやネックインが大きく、シート成形が困難であり、さらにシート中には、溶媒が過剰に含まれているため、そのまま延伸しても目的の微多孔膜は得られないので脱溶媒処理してシート中の溶媒量を調製する必要がある等、生産性において問題があった。

【0006】このような問題を解決することを目的として本発明者らは、超高分子量ポリオレフィンを含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)の値が特定の範囲内にある組成物を用いたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提案した(特願平1-201785号)。この方法により、延伸性が良好で、高濃度溶液とすることが可能なポリオレフィン組成物からポリオレフィン微多孔膜を製造することが可能となる。

【0007】しかしながら、ポリオレフィン微多孔膜の孔径を調べたところ、上記いずれの方法によるポリオレフィン微多孔膜も $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲で平均貫通孔径とすることが可能であるが、微細な成分(例えば外径 $0.02 \mu\text{m}$ 以下程度)を精度よく分離するには適さない。そこで微細な成分に対して精密な濾過機能を発揮するために、孔径が $0.001 \sim 0.02 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、その孔径分布がある程度シャープである微多孔膜が望まれるようになった。

【0008】したがって本発明の目的は、微細な孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜を提供することである。

【0009】また本発明のもうひとつの目的は、微細な孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い(重量平均分子量/数平均分子量が大き

い) ポリオレフィンの溶液をシート状に成形し、急冷して得られるゲル状シートに結晶分散温度～融点の間の温度で熱セットを施すことにより結晶化度を上昇させ、次いで延伸することにより得られる微多孔膜は、微細な孔径を有し、孔径分布がシャープであることを見出し、本発明に想到した。

【0011】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10～300のポリオレフィンからなり、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が $0.001 \sim 0.02 \mu\text{m}$ で、15mm幅の破断強度が0.2 kg以上であり、かつ孔径分布(最大孔径/平均貫通孔径)の値が1.5以下であることを特徴とする。

【0012】また本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10～300のポリオレフィン10～50重量%と、溶媒50～90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度～融点の温度で10秒以上熱セットし、その後融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とする。

【0013】本発明を以下詳細に説明する。本発明のポリオレフィン微多孔膜は、分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が10～300のポリオレフィンからなる。

【0014】上記ポリオレフィンの重量平均分子量/数平均分子量は、10～300、好ましくは12～250である。重量平均分子量/数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。

【0015】なお、重量平均分子量/数平均分子量は、分子量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリオレフィンからなる組成物の場合、組成物の分子量の比が大きいほど、配合するポリオレフィンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。また単独のポリオレフィンの場合、分子量の比はその分布の広がり性を示し、その値が大きいほど分布が広がっていることを示している。

【0016】本発明においては、ポリオレフィンの重量平均分子量/数平均分子量を10～300と、通常の超高分子量ポリオレフィン自身の重量平均分子量/数平均分子量(通常6程度)よりも大きく設定している。この結果、分子量分布は低分子量側へと広がりをみせるため、高濃度のポリオレフィン溶液の調製が可能となる。

【0017】また上記ポリオレフィン中に分子量 $7 \times 10$

<sup>6</sup>以上の成分が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、超高分子量成分の含有率の上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0018】このポリオレフィンは、上記分子量及び分子量分布を有していれば、単独のポリオレフィン(混合物でないもの)か、2種以上のポリオレフィンからなる組成物のどちらでもよい。

【0019】単独のポリオレフィンの場合、例えば分子量 $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量成分を1重量%以上含有し、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が10～300となるように多段重合することにより製造することができる。多段重合としては、二段重合により、高分子量部分と低分子量部分とを製造するのが好ましい。

【0020】またポリオレフィン組成物(混合物)の場合、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンを重量平均分子量/数平均分子量が上記範囲となるように適量混合することによって得ることができる。

【0021】組成物の場合、超高分子量ポリオレフィンは、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のものである。重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満では、最大延伸倍率が低く、目的の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定的ではないが $15 \times 10^6$ を超えるものは、ゲル状成形物の形成において、成形性に劣る。

【0022】このような超高分子量ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうち超高分子量ポリエチレン、特に高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。

【0023】また上記超高分子量ポリオレフィンのポリオレフィン組成物中の含有量は、ポリオレフィン組成物全体を100重量%として、1重量%以上である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0024】またポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィンは、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満のものであるが、分子量の下限としては $1 \times 10^4$ 以上のものが好ましい。重量平均分子量が $1 \times 10^4$ 未満のポリオレフィンをを用いると、延伸時に破

断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。特に重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上 $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに配合するのが好ましい。

【0025】このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。特にエチレンを主体とする重合体である高密度ポリエチレンが好ましい。

【0026】なお、上述したようなポリオレフィンには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0027】次に、上述したようなポリオレフィンを用いた本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法について説明する。

【0028】本発明において、原料となるポリオレフィンの高濃度溶液は、上述のポリオレフィンを溶媒に加熱溶解することにより調製する。

【0029】この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などが挙げられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためにはパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。

【0030】加熱溶解は、ポリオレフィンが溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレンの場合には $140 \sim 250$ ℃の範囲である。また、ポリオレフィン溶液の濃度は、 $10 \sim 50$ 重量%、好ましくは $10 \sim 40$ 重量%である。濃度が $10$ 重量%未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくシートの成形が困難となる。一方、濃度が $50$ 重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0031】次にこのポリオレフィンの加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状のインフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常 $0.1 \sim 5$ mmであり、押し出し成形時には $140 \sim 250$ ℃に加熱される。この際押し出し速度は、通常 $20 \sim 30$ cm/分乃至 $2 \sim 3$ m/分である。

【0032】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却

は少なくともゲル化温度以下までは $50$ ℃/分以上の速度で行うのが好ましい。冷却速度が遅いと結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状物となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。なおダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、 $1 \sim 10$ 好ましくは $1 \sim 5$ の引取比で引き取っても良い。引取比が $10$ 以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0033】次にこのゲル状物に対して熱セットを行う。熱セットの温度は、結晶分散温度乃至融点である。具体的にはポリエチレン組成物の場合には $90 \sim 140$ ℃、好ましくは $100 \sim 130$ ℃の範囲である。熱セットの温度が結晶分散温度未満ではゲル状物の結晶化度を上昇させることが困難であり、一方融点を超えるとポリオレフィンが熔融してしまい成形が困難となる。熱セットの時間については $10$ 秒以上が好ましく、より好ましくは $1$ 分以上である。熱セットの時間が $10$ 秒未満ではゲル状物の結晶化度を上昇させることが困難となる。なお、上限については酸化劣化が起こらない程度であれば特に限定されない。また熱セットの方法としては、熱風を吹きつける方法、加熱ロールに接触させる方法、加熱媒体に浸漬する方法等を用いることができる。

【0034】このようにして熱セットを施した後、延伸を行う。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0035】延伸温度は、ポリオレフィンの融点 $+10$ ℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、ポリエチレンの場合は $90 \sim 140$ ℃で、より好ましくは、 $100 \sim 130$ ℃の範囲である。延伸温度が融点 $+10$ ℃を超える場合は、樹脂の熔融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、高倍率の延伸ができない。

【0036】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも $2$ 倍以上、好ましくは $3 \sim 30$ 倍、面倍率が $10$ 倍以上、好ましくは $15 \sim 400$ 倍である。面倍率が $10$ 倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が $400$ 倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

【0037】得られた延伸形成物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。

これらの溶剤はポリオレフィンの溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0038】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は上述した熱セットの方法と同様の方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

【0039】得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等で親水化処理することができる。

【0040】以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が0.001～0.02 $\mu$ mで、かつ15mm幅の破断強度が0.2 kg以上である。さらに孔径分布（最大孔径／平均貫通孔径）の値が1.5 未満と従来法によるポリオレフィン微多孔膜の孔径分布（2.0 程度）と比較して驚くほどシャープである。なお、孔径分布において最大孔径及び平均貫通孔径とは、プルラン溶液の透過率の値をもとにしてフローリの理論を利用して、算出した値である。また本発明のポリオレフィン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に0.1～50 $\mu$ m程度であり、好ましくは2～40 $\mu$ mである。

#### 【0041】

【作用】本発明においては、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い（重量平均分子量／数平均分子量が大きい）ポリオレフィンの溶液をシート状に成形し、急冷して得られるゲル状シートに結晶分散温度～融点の間の温度で熱セットを施してから延伸することによりポリオレフィン微多孔膜を製造しているため、得られる微多孔膜は、微細な孔径を有し、孔径分布がシャープである。

【0042】このような効果が得られる理由については必ずしも明らかではないが、ゲル状シートには、通常ラメラ間に非晶部分が存在し、膜の微細構造に不均一を生じやすく、これが孔径分布が大きくなる原因となっているが、本発明においては、ポリオレフィンとして超高分子量成分を所定量以上含有し、分子量分布が所定の範囲にあるものを使用し、ゲル状のポリオレフィンに結晶分散温度～融点の間の温度で熱セットを行うことにより、ポリオレフィン中の結晶化度を上昇させ、これに伴いラメラ間の非晶部分を減少させている。このポリオレフィンを延伸すると、主にラメラ間の開裂により貫通孔が形成されるので、微細かつ分布の幅の小さい孔を有する微多孔膜とすることが可能となるためであると考えられる。

#### 【0043】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例

における試験方法はつぎの通りである。

(1) 分子量及び分子量分布：ウォーターズ（株）製のGPC 装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒に0-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0 ml / 分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定。

(2) フィルムの厚さ：断面を走査型電子顕微鏡により測定。

(3) 透気度：JIS P8117 に準拠。

10 (4) 平均孔径：平膜モジュールを用いて、380 mmHgの差圧下で0.05重量%のプルラン（昭和電工（株）製）の水溶液を循環させたときに、濾液中に含まれるプルランの濃度を示差屈折率測定から求めた。そして、次式により計算した阻止率が50%になるプルランの分子量の値から、後述するようなFlory の理論を利用して、孔径を換算した。

プルランの阻止率＝{1－（濾液中のプルラン濃度／原液中のプルラン濃度）}×100

20 溶液状態にある鎖状高分子は球状の糸まり状で、その直径d は、分子鎖の両末端の2乗平均距離

〈 $\gamma^2$ 〉に対して、近似的に

$$[d/2]^2 = \langle \gamma^2 \rangle \cdots (1)$$

の関係にあると考えて良い。高分子溶液における粘性と分子鎖の広がりに関するFlory の理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta] M = 2.1 \times 10^{21} \langle \gamma^2 \rangle^{3/2} \cdots (2)$$

が成立するので、式(1)及び(2)により、固有粘度

〔 $\eta$ 〕の測定値と、阻止率が50%になる分子量Mとから鎖状高分子の直径d を算出することができる。このd をポリエチレン微多孔膜の平均孔径とした。

30 (5) 孔径分布：上記(4)による測定において、阻止率が90%となるプルランの分子量の値から同様に孔径を換算し、最大孔径とし、この最大孔径の値を用いて、最大孔径÷平均孔径の値により算出。

(6) 空孔率：水銀ポロシメータで測定。

(7) 破断強度：幅15mmの短冊状試験片を用いてASTM D882 に準拠して測定。

#### 【0044】実施例1

重量平均分子量（Mw）が $2.5 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン2重量部と、重量平均分子量（Mw） $3.7 \times 10^6$ のポリエチレン13重量部とを混合したMw/Mn=11の原料樹脂と、流動パラフィン（64cst/40℃）85重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール（「BHT」、住友化学工業（株）製）0.125重量部とテトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン（「イルガノックス1010」、チバガイギー製）0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して200

℃で90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0045】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、速度0.5 m/分の送り速度で、120℃の熱風下に15分間さらすことにより熱セットを行った。

【0046】得られたシートを二軸延伸機にセットして、温度115℃、延伸速度0.5 m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィン抽出除去した後、乾燥して厚さ25μmのポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の透気度、膜厚、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0047】実施例2

\*

#### 【0049】

第 1 表

例 No.	熱セット温度	熱セット時間	延伸倍率	延伸温度
実施例1	120℃	15分	5倍×5倍	115℃
実施例2	120℃	15分	5倍×5倍	115℃
比較例1	—	—	5倍×5倍	115℃

#### 【0050】

第 2 表

例 No.	透気度 (秒/100cc)	膜厚 (μm)	平均孔径 (μm)	孔径分布	空孔率 (%)	破断強度 (kg/15mm幅)
実施例1	450	25	0.01	1.2	60	2.2
実施例2	400	25	0.01	1.2	60	2.4
比較例1	450	25	0.01	2.4	55	2.2

【0051】第2表から明らかなように、実施例1及び2のポリエチレン微多孔膜は、従来法により製膜した比較例1のポリエチレン微多孔膜と比べて透気度及び膜厚及び平均孔径は同じだが、孔径の分布の幅が狭いものであった。

#### 【0052】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い（重量平均分子量/数平均分子量が大きい）ポリオレフィンの溶液をシート状に成形し、急冷して得られるゲル状シートに ※

\* 実施例1において、原料樹脂を2段重合のポリエチレン（重量平均分子量 $8.2 \times 10^5$ 、重量平均分子量/数平均分子量=28.8、分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分の割合40重量%）を用いた以外は同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。得られたポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の透気度、膜厚、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0048】比較例1

10 ゲル状シートを熱セットしない以外は、実施例1と同様の条件でポリエチレン微多孔膜を製造した。得られたポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の透気度、膜厚、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

※ 結晶分散温度～融点の間の温度で熱セットを施してから延伸することによりポリオレフィン微多孔膜を製造しているため、得られる微多孔膜は、微細な孔径を有し、孔径分布がシャープである。

【0053】このような本発明の方法によるポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、超精密濾過膜、限外濾過膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種用途に好適である。